

**GRAPHITE PIGMENT**

Patent Number: JP58017171  
Publication date: 1983-02-01  
Inventor(s): HACHIMAN YOSHIO  
Applicant(s):: SHISEIDO KK  
Requested Patent: ☐ JP58017171  
Application Number: JP19810107450 19810709  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09C1/46  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide a graphite pigment which has metallic luster, exhibits bright interference color and is suitable as colorant for eye shadow, hair dressing, etc., prepared by forming film of a highly refractive and transparent metal oxide on the surface of fine particles of graphite.

**CONSTITUTION:** Natural scaly graphite flakes as thin, opaque, black plate crystals having a particle diameter of around 1-45 $\mu$ m and a thickness of around 0.1-0.5 $\mu$ m are suspended in an aqueous solution of a titanate and heated rapidly to about 80 deg.C- boiling temp. under stirring, followed by refluxing for 2-12hr so that titanium hydroxide produced by hydrolysis of the titanate may be uniformly deposited on the surface of the graphite flakes. The product is washed with water, dried and burned at around 500 deg.C or lower for about 1-5hr to convert titanium hydroxide into titanium dioxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—17171

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 C 1/46

識別記号

庁内整理番号  
7102—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月1日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

⑭ 黒鉛顔料

横浜市港北区新羽町338資生堂  
花椿寮

⑯ 特 願 昭56—107450  
⑰ 出 願 昭51(1976)1月19日  
⑱ 特 願 昭51—4763の分割  
㉒ 発 明 者 八幡佳夫

⑰ 出 願 人 株式会社資生堂  
東京都中央区銀座7丁目5番5  
号  
㉒ 代 理 人 弁理士 田所昭男

明 細 書

1. 発明の名称

黒鉛顔料

2. 特許請求の範囲

1. 微細な黒鉛に高屈折率且つ透明性の金属酸化物(含水酸化物を含む)の薄膜を形成することを特徴とする黒鉛顔料。

2. 黒鉛が天然鱗状黒鉛である特許請求の範囲第1項記載の黒鉛顔料。

3. 金属酸化物が二酸化チタンである特許請求の範囲第1項記載の黒鉛顔料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は黒鉛、特に天然鱗状黒鉛に二酸化チタンなどの高屈折率且つ透明性の金属酸化物(含水酸化物を含む)の薄膜を形成した黒鉛顔料にかかるものである。

一般に、フレーク表面に高屈折率且つ透明性の金属酸化物を主体とした被覆を形成した顔料に、従来から雲母フレークに代表されるような透明又は半透明フレーク基板上に被覆した真珠光沢顔料が

ある。この真珠光沢顔料は干渉の光学的現象に一部由来する色彩を持っている。しかるに、この色彩はフレーク基板が透明又は半透明な為に顔料を透過してきた光を吸収する黒色の塗布面上でなければ明確に出現しないことである。

ところで天然鱗状黒鉛は粒子径が1～45μ、厚さ0.1～0.5μの板状結晶粉末であり実質的に不透明で黒色かつ鋭い金属光沢を有している。又、これらに加えて高温でも酸化に耐え(空気中にては600℃)、化学薬品に対しても抵抗が強い性質を持っている。そこで本発明者はこの天然鱗状黒鉛の上記の特徴に注目して鋭意研究した結果、天然鱗状黒鉛に二酸化チタンなどの高屈折率且つ透明性の金属酸化物(含水酸化物を含む)を主体とした被覆をほどこすことによって、雲母フレーク等の透明又は半透明フレークに加工した場合とは明らかに異なる種類の鮮明な任意の干渉色を示す金属光沢を帯びた顔料を得ることに成功した。

又、従来のメイクアップ化粧料、特に黒色を基調とするアイシャドー、アイライナー、マスカラ等

の色を出すにはカーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニンブルー等の無機顔料やレーキレッドOB、ヘリンドンピンク等の有機顔料そして体質顔料等が単独又は混合配合して用いられているが特に黒色以外はほとんど混和配合して用いられている。本発明による黒鉛顔料は、素材の本質において黒色系である上に金属酸化物の膜厚を制御することによって任意の色を出現せしめるので、これ単独でも前記した化粧料として非常に魅力ある色彩効果を出せる利点がある。その上耐熱性、耐薬品性及び耐光性においても安定で優れているので工程の簡略化の他に従来有機顔料を用いた時に見られる耐光性の悪さから来る色ずれ、及び油中で用いた時の無機顔料や有機顔料のブリード、そして化粧料を皮膚に塗布した時に有機顔料や無機顔料が基材である体質顔料から落ちて皮膚に付着して残るといった欠点も同時に解決できるものである。本発明について詳細に説明すれば、粒子径が1~45 $\mu$ 、厚さ0.1~0.5 $\mu$ の非常に薄く、実質的に不透明で黒色である板状結晶した天然鱗状黒鉛フ

レークをチタン塩水溶液中に懸濁し、攪拌しながら該懸濁液を85℃~沸とう温度にまで急速に加熱する。所定温度に達した後2~12時間還流することによって硫酸チタン水溶液を加水分解し、その反応によって生じる水酸化チタンを天然鱗状黒鉛フレーク表面上に均一に析出させる。このことによって初期黒色板状結晶フレークは、漸時、黄、赤、青及び緑色に呈色変化する。これは光の干渉現象に由来する夫々の色波長の光学的厚み $nd$  ( $n$ :水酸化チタンの屈折率、 $d$ :水酸化チタン膜の厚み)に対応する膜の厚み $d$ まで水酸化チタンの膜を形成させたことによるものである。この生成物を水洗し、乾燥後500℃以下で1~5時間焼成することによって、X線的に微結晶な二酸化チタンになり耐光性及び光輝性を向上させることができる。

この焼成処理によって生成物の色は酸化物被膜の厚さが薄くなる方向に若干ずれる。

得られた顔料は黒色を基調とした鮮明な干渉色と金属光沢を示すものである。該黒鉛顔料を化粧料

として用いた所、非常に魅力的な色彩効果を備えた安定なものを得た。

なお、この顔料は金属光沢の特徴にこだわることなく、新規な有色無機顔料としても利用できるものである。

次にこの発明を実施例によって具体的に説明する。なお、高屈折率且つ透明性の金属酸化物(含水酸化物を含む)としては、酸化チタンの他に酸化ジルコニウム等も同様に本発明にも利用できるものである。

(以下余白)

#### 実施例1

硫酸チタン( $TiO_2 \cdot 2H_2O$ )92部を水1058部に溶解し、該水溶液に粒子径が1~45 $\mu$ 、厚さが0.1~0.5 $\mu$ の黒色板状結晶である天然鱗状黒鉛25部を分散させる。ついでこの分散液を攪拌しながら95℃に加熱し、この温度に7時間維持する。こうして得た生成物を濾過し、水洗後100℃で乾燥する。走査型電子顕微鏡で表面を観察するも水酸化チタンが均一に析出していることが判る。この顔料は緑色の輝きを持った粉末である。斯くして得たものをその耐光性を増す為に400℃で3hr焼成すると幾分輝きの増した緑色の粉末が得られる。

#### 実施例2

硫酸チタン74部を水680部に溶解し、該水溶液に実施例1で用いたのと同じ天然鱗状黒鉛24部を懸濁させる。ついでこの懸濁液を攪拌しながら90℃に加熱し、この温度に9時間維持する。こうして得た生成物を濾過し、水洗後100℃で乾燥すると青色の輝きを持ったフレーク顔料が得ら

れる。又このものを500℃で1時間焼成すると幾分輝きを増した青色の粉末が得られる。

#### 実施例3

硫酸チタニル62部を水710部に溶解し、該水溶液に実施例1で用いたのと同じ天然鱗状黒鉛2部を分散させる。次いでこの分散液を沸トウ温度で加熱し、この温度に4時間維持する。こうして得た生成物を濾過し、水洗後100℃で乾燥すると赤紫色の輝きを持ったフレーク顔料が得られる。又このものを450℃で2時間焼成すると幾分輝きを増した赤紫色の粉末が得られる。

~~次に化粧料の実施例を示す。(%)は重量%を示す)~~

#### 実施例4

硫酸ジルコニウム( $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )166部を水2112部に溶解し、該水溶液に実施例1で用いたのと同じ天然鱗状黒鉛2部を懸濁させる。ついでこの懸濁液を攪拌しながら沸トウ温度で加熱し、7時間維持する。こうして得た生成物を濾過し、水洗後100℃で乾燥する。

グリセリン	100%
本発明の黒鉛顔料	120%
イオン交換水	580%
パラオキシ安息香酸メチル	0.5%
香料	0.5%

得た乳化系アイシードーは黒鉛顔料単独で紫色系の光沢ある色彩効果を持つものである。

#### 実施例7

実施例2で得た黒鉛顔料を水分散系アイライナーの顔料として配合する。

アルミニウムミリステート	0.5%
ポリオキシエチレンモノオレート	1.5%
パラオキシ安息香酸メチル	0.5%
メチルセルローズ	0.3%
ポリアクリル酸エステルエマルジョン	40.0%
グリセリン	100%
本発明の黒鉛顔料	160%
イオン交換水	310%
香料	0.2%

このものを500℃で2時間焼成すると輝きのある

青色の粉末が得られる。  
次に化粧料の実施例を示す。(%)は重量%を示す)

#### 実施例5

実施例1で得た黒鉛顔料を粉末系アイシードーに配合する。

タルク	320%
ジンクステアレート	100%
本発明の黒鉛顔料	525%
流動パラフィン	5.0%
グリセリンモノステアレート	0.3%
香料	0.2%

得た粉末系アイシードーは、緑色の光沢ある魅力的な色彩効果を持つものである。

#### 実施例6

実施例3で得た黒鉛顔料を乳化系アイシードーに配合する。

ステアリン酸	4.0%
トリエタノールアミン	2.0%
流動パラフィン	11.0%
メチルセルローズ	2.0%

#### 実施例8

実施例2で得た黒鉛顔料をアイペンシルに配合する。

カルナバワックス	18.0%
マイクロクリスタリンワックス	2.0%
本発明の黒鉛顔料	39.0%
蜜ロウ	28.0%
白ロウ	10.0%
ソルビタンセスキオレート	3.0%

その他のメイキャップ製品、例えばフェイシャルボディ用及びその他の皮膚あるいは頭髪化粧料の着色料としても応用される。

出願人 株式会社 資 生 堂  
代理人 田 所 昭 男